

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-043422

(43)Date of publication of application : 25.02.1987

---

(51)Int.Cl.

C08G 75/04

---

(21)Application number : 60-182755

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1985

(72)Inventor : OGATA NOBUO  
CHIGA MINORU

---

## (54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled polymer having small melt flow with a small amount of a solvent, by bringing a dihalogen aromatic compound into contact with an alkali metallic compound, an alkali metallic hydroxide and a reducing agent in a polar solvent in the presence of a halogen aromatic nitro compound.

CONSTITUTION: A dihalogen aromatic compound (e.g., p-dichlorobenzene, etc.) is brought into contact with an alkali metallic compound (e.g., lithium sulfide, etc.), an alkali metallic hydroxide (e.g., lithium hydroxide, etc.) and a reducing agent (e.g., sodium boron hydride, etc.) in a polar solvent (e.g., N-methylpyrrolidone, etc.) in the presence of a mono- or dihalogen aromatic nitro compound (e.g., 2,5-dichloronitrobenzene, etc.), to give the aimed polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-43422

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 75/04

識別記号

庁内整理番号

2102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑮ 特 願 昭60-182755

⑯ 出 願 昭60(1985)8月20日

⑰ 発 明 者 緒 方 宣 夫 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地

⑱ 発 明 者 千 賀 実 市原市今津朝山蟹田266番地の5

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 極性溶媒中で、モノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物の存在下に、ジハロゲン芳香族化合物、アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水酸化物および還元剤を接触することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(2) 前記ジハロゲン芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンである前記特許請求の範囲第1項に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(3) 前記ジハロゲン芳香族ニトロ化合物がジクロロニトロベンゼンまたは2-ニトロ-4,4'-ジクロロジフェニルエーテルである前記特許請求の範囲第1項および第2項のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造

方法に関し、さらに詳しく言うと、溶融流れの小さな高分子量のポリアリーレンスルフィドを容易に得ることのできるポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

[従来技術およびその問題点]

ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドは、一部熱硬化性を有する熱可塑性樹脂であり、優れた耐薬品性、広い温度範囲における良好な機械的性質、耐熱剛性などの、エンジニアリングプラスチックとしての優れた特性を有している。

しかしながら、従来のポリアリーレンスルフィドは、分子量が小さいので、高分子量の最終製品とするためには、熱処理により低分子量のポリアリーレンスルフィドを硬化する必要があって、操作が煩雑である。

また、溶融流れが小さくて高分子量である分岐状ポリフェニレンスルフィドを製造する方法としては、反応系中に3個以上のハロゲンを有する化合物を存在させる方法(特公開54-8719号

公報、特開昭 59-197430 号公報参照) し  
か知られていない。

この発明は前記事情に基づいてなされたもので  
ある。

すなわち、この発明の目的は、溶融流れが小さ  
くて高分子量であるポリフェニルスルフィドを  
製造することができる、新規な製造方法を提供す  
ることにある。

前記目的を達成するために、本発明者が種々検  
討したところ、モノまたはジハロゲン芳香族ニト  
ロ化合物を使用すると、前記公報に記載された場  
合とは異なり、極微量で容易に、前記目的を達成  
することができることを見出してこの発明に到達  
した。

#### [前記目的を達成するための手段]

前記目的を達成するためのこの発明の概要は、  
極性溶媒中で、モノまたはジハロゲン芳香族ニト  
ロ化合物の存在下に、ジハロゲン芳香族化合物、  
アルカリ金属硫化物、アルカリ金属水酸化物およ  
び還元剤を接触することを特徴とするポリアリー

クタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ブ  
ロビルカプロラクタム、N-ブチルカプロラクタ  
ム、N-シクロヘキシルカプロラクタム、N-メ  
チル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリ  
ドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-  
イソブチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2  
-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、N  
-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル  
-3-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキ  
シル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル  
-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリ  
メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ビ  
ベリドン、N-エチル-2-ビベリドン、N-イ  
ソプロピル-2-ビベリドン、N-イソブチル-  
2-ビベリドン、N-メチル-6-メチル-2-  
ビベリドン、N-メチル-3-エチル-2-ビベ  
リドン、N-メチル-2-オキソヘキサメチレ  
ンイミン、N-エチル-2-オキソヘキサメチ  
レンイミン、テトラメチル尿素、1, 3-ジメチ  
ルエチレン尿素、1, 3-ジメチルプロピレン尿

レンスルフィドの製造方法である。

この発明の方法は、前記特公昭 54-8719  
号公報、特開昭 59-197430 号公報に記載  
された方法と比較すると、ハロゲンを含む化合  
物を使用するという点では共通的なものがあるか  
もしれないが、前記公報には記載されていないモ  
ノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物を反応系  
中に極微量存在させるだけで良いという点で大き  
く相違する。

この発明の方法に使用することができる前記極  
性溶媒としては、アミド化合物、ラクタム化合  
物、尿素化合物、環式有機リン化合物等がある。

これらのうち、適当な溶媒の例を具体的に例示  
すると、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミ  
ド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジ  
エチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセト  
アミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド、カプ  
ロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エ  
チルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラ

クトム、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エ  
チル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1  
-オキソスルホラン、1-メチル-1-オキソホ  
スファン、1-プロピル-1-オキソホスファ  
ン、1-フェニル-1-オキソホスファン等が挙  
げられる。

さらに前記各種の極性溶媒のなかでも N-アル  
キルラクタムが好適である。

前記ジハロゲン芳香族化合物としては、たと  
えば、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼ  
ン、p-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼ  
ン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、などのジ  
ハロゲン化ベンゼン；2, 5-ジクロロトルエ  
ン、2, 5-ジクロロキシレン、1-エチル-  
2, 5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2, 5  
-ジブロモベンゼン、1-エチル-2-ブロモ-  
5-クロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメ  
チル-3, 6-ジクロロベンゼン、1-シクロヘ  
キシル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-フェニ  
ル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-ベンジル-

2, 5-ジクロロベンゼン、1-フェニル-2, 5-ジブロモベンゼン、1-p-トルイル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-p-トルイル-2, 5-ジブロモベンゼン、1-ヘキシル-2, 5-ジクロロベンゼンなどの置換ジハロゲン化ベンゼンが挙げられる。これらの中でも好適なものは、ジハロゲン化ベンゼンであり、特にp-ジクロロベンゼンが好適である。

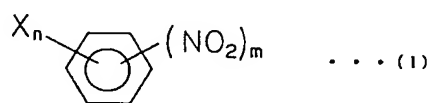
前記アルカリ金属塩化物としては、たとえば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム等、およびこれらの混合物が挙げられる。そして、この発明の方法では、通常、水和物又は水性混合物として使用することができる。このアルカリ金属塩化物として、好適なものは、塩化リチウム、塩化ナトリウムである。

前記アルカリ水酸化物としては、たとえば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられる。これらの中でも好適なものは、水酸化リチ

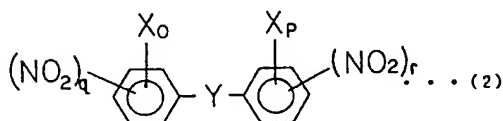
ウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。

前記還元剤としては、たとえば、ヒドラジン、水素化物、ギ酸アルカリ等が挙げられ、好適なものは、水素化物、特に、水素化ホウ素物〔水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ )、水素化ホウ素カリウム〕、水素化カルシウム ( $\text{CaH}_2$ ) である。

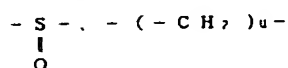
前記モノ又はジハロゲン芳香族ニトロ化合物は次の一般式(1)、(2)および(3)で表すことができる。



(ただし、Xはハロゲン原子、添字nは1又は2、mは1~5の整数であり、n+mが3より大きくて6より小さい。)



(ただし、Yは  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、

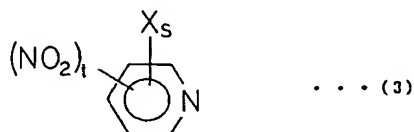


(ただし、uは1以上の整数である。

のいずれかで表わされる単結合であり、添字oは0~2の整数、添字pは0~2の整数であり、添字oとpとは $o+p=1$ 又は2の関係を満足し、添字qおよびrは0~5の整数であり、添字qとrとは

$$1 < q + r \leq 10 - (o + p)$$

の関係を満足する。)



(ただし、添字sは1又は2の整数、添字tは1~4の整数であり、s+tは3より大きくて5よりも小さい。)

前記一般式(1)で表される化合物としては、たとえば、2, 4-ジニトロクロルベンゼン、2, 5-ジクロロニトロベンゼンが挙げられる。

前記一般式(2)で表される化合物としては、たとえば、2-ニトロ-4, 4'-ジクロロジフェニルエーテル、3, 3'-ジニトロ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン等が挙げられる。

前記一般式(3)で表される化合物としては、たとえば、2, 5-ジクロロ-3-ニトロピリジン、2-クロロ-3, 5-ジニトロピリジン等が挙げられる。

この発明では、前記一般式で表される化合物の外に前記一般式で表される化合物のアルキル誘導体もモノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物として使用することができる。

前記各種のモノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物の中でも、特に好適なものはジクロロニトロベンゼン、2-ニトロ-4,4'-ジクロロジフェニルエーテルである。

この発明の方法は、前記ジハロゲン芳香族化合物(A)と、前記アルカリ金属硫化物(B)と、前記アルカリ水酸化物(C)と、前記還元剤(D)とを、前記モノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物(E)の存在下に、前記極性溶媒(F)中で、反応することによりポリアリーレンスルフィドを製造することができる。

反応に際し、前記各成分の配合比は、通常通りのようにするのが望ましい。

すなわち、(A)成分/(B)成分のモル比は0.75~2.0、好ましくは0.90~1.2である。このジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物との反応は等モル反応であるから、通常、前記範囲とするのである。

(D)成分/(B)成分のモル比は、0.01~0.5、好ましくは0.02~0.2である。このモル比が0.01

分の接触に特に制限がないのである。

前記反応は、通常は180~320℃、好ましくは220~300℃の温度範囲で行なわれる。

反応時間は、通常、20時間以内、特に0.1~8時間以内である。

反応終了後、ポリアリーレンスルフィドは、たとえばろ過または遠心分離による標準的な方法により直接に反応溶液から分別し、あるいは、例えば水および/または稀釈した酸を添加した後、反応溶液から分別して、得ることができる。

ろ過工程に続いて一般に重合体に付着し得るいずれかの無機成分例えばアルカリ金属硫化物及びアルカリ水酸化物を除去するために水で洗浄する。またこの洗浄工程に加えて、またはその後に行い得る他の洗浄液を用いる洗浄または抽出が可能である。反応容器から溶媒を留去し、続いて上記のように洗浄することにより重合体を回収することができる。

この発明の方法により得られるポリアリーレン

よりも小さいと得られるポリマーの溶解度が小さくならず、また、モル比が0.5よりも大きくなると大きくするに比例した効果を得ることができないことがある。

前記アルカリ水酸化物は、反応系をアルカリ性とするためであるから、その添加量に特に制限がない。

(E)成分は、通常は、前記(B)成分の0.05~2モル%であり、好ましくは0.1~1モル%である。この(E)成分の添加量が前記0.05モル%よりも小さいと得られるポリマーの溶解度が小さくならないことがあり、また、2モル%よりも多いとポリマーがゲル化することがある。

(F)成分/(B)成分のモル比は、1~15、好ましくは2~10である。このモル比が1よりも小さいと反応が不均一となることがあり、また、モル比が15よりも大きいと生産性が低下することがある。

これらの各成分は、反応に際し、全部を同時に接触しても良いし、別々に接触しても良い。各成

スルフィドを各種の製品に成形する場合は、他の重合体、顔料および充填剤、例えばグラファイト、金属粉、ガラス粉、石英粉もしくはガラス繊維、またはポリアリーレンスルフィドに対して通常用いる添加剤、例えば通常安定剤もしくは離型剤と混合することができる。

この発明の方法により得られるポリアリーレンスルフィドは、溶解度が小さくて高分子量であるので、成型品や複合材のマトリックス樹脂として使用でき、機械部品や電子部品等に好適に利用することのできる優れたエンジニアリングプラスチックである。

#### [発明の効果]

この発明によると、溶解度の小さな高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造することができる。また、この発明の方法では、従来法に比較して、従来法におけるトリクロロベンゼンの使用量の約半分の使用量で、モノまたはジハロゲン芳香族ニトロ化合物を添加することにより、ポリアリーレンスルフィドを製造することができる。

## 〔実施例〕

次にこの発明の実施例および比較例を示す。

## (実施例 1)

1 L オートクレーブに、p-ジクロロベンゼン 45.0 g (0.31 モル)、硫化リチウム 13.8 g (0.30 モル)、および水酸化リチウム・水塩 0.168 g (0.004 モル) を入れ、次に 2, 5-ジクロロニトロベンゼン 0.20 g (0.001 モル) と水素化ホウ素ナトリウム 0.5 g (0.013 モル) を加え、溶媒として N-メチルピロリドン 169 mL (1.62 モル) を仕込み、アルゴンを 10 分間常温で流した後、攪拌しながら昇温した。110℃まで昇温した後、オートクレーブ内を密封し、265℃まで昇温して 3 時間反応を行なった。反応終了後、攪拌下に 215℃まで冷却し、その後室温になるまで一昼夜放置した。反応混合物を 1 L の水中に注ぎ、ろ別、水洗、熱メタノール洗浄をこの順に行なった。

得られたポリフェニレンスルフィドの物性値を第 1 表に示す。

第 1 表

	*1 流れ値 (mL/sec)	融点 (°C)	*2 熱分解温度 (°C)	
			5 重量%減	10 重量%減
実施例 1	0.15	273	484	502
比較例 1	0.19	273	486	500

\*1 : 300℃、荷重 50 Kg/cm<sup>2</sup>、使用ノズル (直径 1 mm、長さ 10 mm) の条件下

\*2 : TGA による測定値

## (比較例 1)

2, 5-ジクロロニトロベンゼンを使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られたポリフェニレンスルフィドの流れ値は 0.78 mL/sec であった。これを 200℃で 1 時間熱処理したものの物性値を第 1 表に示す。

第 1 表に示すように、比較例 1 では、ポリフェニレンスルフィドを 200℃に加熱して、はじめで、実施例 1 におけるのと同等のポリフェニレンスルフィドを得ることができた。

## (実施例 2)

2, 5-ジクロロニトロベンゼンの使用量を代えて 0.48 g (0.0025 モル) とし、水酸化リチウム・水塩の代りに水酸化カリウムを 0.004 モル用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られたポリフェニレンスルフィドの流れ値は 0 mL/sec であった。

## (実施例 3)

2, 5-ジクロロニトロベンゼンの代りに、2, 4-ジニトロクロロベンゼン 0.211 g (0.001 モル) を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。得られたポリフェニレンスルフィドの流れ値は 0.48 mL/sec であった。

## (比較例 2)

2, 5-ジクロロニトロベンゼンの代りにトリクロロベンゼン 0.449 g (0.0026 モル) を使用し、水素化ホウ素ナトリウムの代りに酢酸リチウム 19.8 g (0.3 モル) と炭酸リチウム 22.2 g (0.3 モル) とを用いて、実施例 1 と同様に行った。得られたポリフェニレンスルフィドの流れ値

は0.018 ml/secであった。

(実施例4)

2,5-ジクロロニトロベンゼンの代りに、2-ニトロ-4,4'-ジクロロジフェニルエーテル 0.57 g (0.002モル)を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。得られたポリフェニレンスルフィドの流れ値は 0.08 ml/sec であった。

特許出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 福村直樹

